

Влияние поверхностно-активных веществ на агрегативную устойчивость гидрофобного золя CdS

Кожевникова Н.С.,*^а Горбунова Т.И.,^б Ворох А.С.,^а Бажин Д.Н.,^б
Запевалов А.Я.,^б Салоутин В.И.,^б Ремпель А.А.,^а Чупахин О.Н.^б

^а Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург. Факс: (343) 374 4495; тел: (343) 362 3523; E-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

^б Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, Екатеринбург. Факс: (343) 369 3058; тел: (343) 362 3487; E-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Изучена агрегативная устойчивость гидрофобного золя CdS в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы. С помощью динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты получен стабильный коллоидный раствор сульфида кадмия. Установлено, что наибольшая устойчивость золя CdS наблюдается в случае химического взаимодействия стабилизатора с поверхностными атомами ядра коллоидной частицы. Обнаружено, что анионы аспаргиновой и глутаминовой кислот оказывают сенсibiliзирующее действие на золь CdS и приводят к размерному фазовому переходу монокристаллических частиц CdS из неупорядоченной плотноупакованной структуры в кубическую структуру типа сфалерита.

Введение

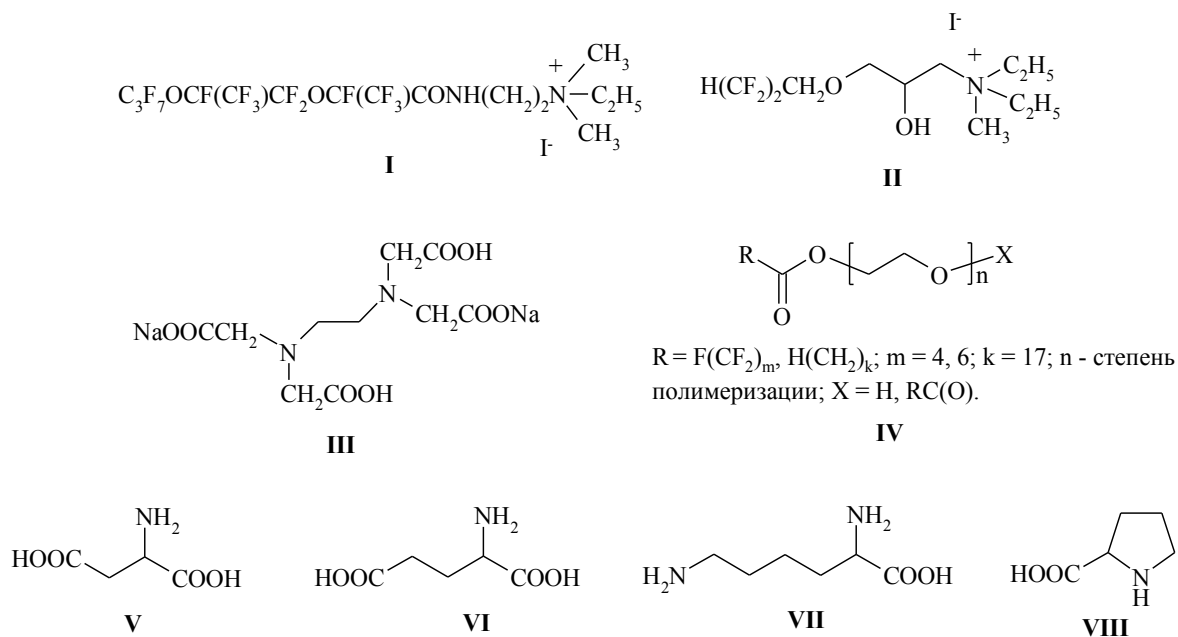
Полупроводниковые нанокристаллы широко используются в микро- и нанoeлектронике¹. На их основе планируется создание сверхчетких цветных дисплеев и приборов ночного видения высокого разрешения, быстродействующих процессоров, светодиодов². Перспективным является использование наночастиц халькогенидов тяжелых металлов в медицине. Их применение в методах клинической диагностики³ для раннего определения раковых, туберкулезных, сердечных и других заболеваний основано на их высокой яркости при флуоресценции⁴.

Методы синтеза полупроводниковых нанокристаллов разработаны довольно давно. В настоящее время одним из самых широко используемых методов является органометаллический синтез в присутствии PAlk_3 ⁵⁻⁷, в результате которого образуются монодисперсные нанокристаллы с высоким выходом флуоресценции. Однако синтезируемые нанокристаллы, покрытые слоем триалкилфосфина, растворимы только в органических растворителях (хлороформ, толуол, гептан и т.п.). Их использование в биологических средах требует изменения свойств поверхности, формирования на поверхности частиц гидрофильных групп. Для перевода нанокристаллов в водную фазу необходимо дополнительное количество технологических операций, усложняющих процесс синтеза. Методом, позволяющим получать полупроводниковые наночастицы непосредственно в водном растворе, является метод химической конденсации⁸. Однако при получении нанокристаллического сульфида кадмия CdS этим методом в водной среде протекает процесс «слипания» частиц дисперсной фазы – коагуляция, характерный для гидрофобных зольей. Для предотвращения коагуляции и придания коллоидному раствору агрегативной и

седиментационной устойчивости, была предпринята попытка добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) к коллоидно-дисперсной системе «наночастицы CdS – H_2O ». Согласно имеющимся представлениям, добавка ПАВ приводит к образованию лиофильных зольей, которые сохраняют агрегативную устойчивость даже в концентрированных растворах электролитов благодаря ориентированной адсорбции на коллоидных частицах индивидуальных молекул ПАВ, что приводит к гидрофиллизации поверхности дисперсной фазы. В работе рассмотрено влияние на агрегативную устойчивость представителей трех классов ПАВ: ионогенных, неионогенных и амфолитных. Основным условием при выборе каждого ПАВ являлась его способность хорошо растворяться в воде, т.е. растворимость должна была превышать 5 г ПАВ/100 г H_2O при $T \leq 323$ К.

Экспериментальная часть

Методика проведения основных экспериментов заключалась в следующем. Для получения коллоидного раствора сульфида кадмия методом химической конденсации и для его стабилизации были взяты вещества: сульфид натрия Na_2S , хлорид кадмия CdCl_2 и ПАВ. Реакционные смеси готовились на основе водных 0.05 М растворов Na_2S и CdCl_2 и 1 % растворов ПАВ. Заданные объемы растворов CdCl_2 , Na_2S и ПАВ смешивались при комнатной температуре и непрерывном перемешивании. Начальные концентрации ионов Cd^{2+} и S^{2-} в реакционных смесях находились в пределах 0.01–0.03 М, а ПАВ – 0.01–0.04 М. Соотношение концентраций Cd^{2+} : S^{2-} было равно 1.2:1, т.е. заряд ядра коллоидных частиц CdS был положительным. Размер коагулятов в гидрофобном золе CdS оценивали методом фотонно-корреляционной спектроскопии с точностью 10 %. Кристаллическую структуру, фазовый состав и размер наночастиц CdS,



формирующих коагулят, определяли дифракционным методом.

Результаты и обсуждение

В исходном золе, полученном без добавления стабилизаторов, размер коагулятов составил 37 мкм. При таком размере коагулятов золь не обладает ни агрегативной, ни седиментационной устойчивостью. Коагуляты состоят из наночастиц CdS размером 5 ± 2 нм, структура которых соответствует неупорядоченной плотноупакованной структуре с пространственной группой $P6^9$.

В качестве водорастворимых катионоактивных ПАВ **I**, **II** (рис.) использовались четвертичные аммонийные соли. Были получены золи CdS с размером коагулятов в 1.5-2.5 раза меньшим (табл.), чем в исходном золе, что свидетельствует о повышении смачиваемости поверхности частиц CdS водой в присутствии упомянутых солей. Однако получить стабильный коллоидный раствор в этих системах не удалось, т.е. совокупность электростатического и адсорбционно-сольватного факторов не обеспечивает долговременной агрегативной устойчивости золя CdS.

При использовании в качестве водорастворимого анионоактивного ПАВ динариевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты **III** ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, ЭДТА) был получен водный коллоидный раствор CdS, агрегативно и седиментационно устойчивый в течение 1 года. Этот

раствор обладал визуальными признаками коллоидных систем (прозрачностью, способностью частиц проходить через бумажный фильтр, старением во времени, частицы были видны в электронном микроскопе). Дисперсная фаза раствора в начальный момент представляет собой наночастицы CdS размером 5-15 нм. Коагулятов с размером более 50 нм не обнаружено. Причина стабильности, по-видимому, заключается в следующем. Известно, что ЭДТА в водных растворах диссоциирует с образованием анионов, обуславливающих поверхностную активность, причем качественный и количественный ионный состав раствора ЭДТА определяется величиной pH. В полученном в данной работе коллоидном растворе CdS pH = 2.9, при этой величине pH ЭДТА существует в форме ионов H_2Y^{2-} и H_3Y^- . Именно эти ионы образуют протонированные комплексонаты с потенциалоопределяющими атомами кадмия ядра мицеллы, формируя гидрофильные оболочки. При этом возникает, как и в случае катионоактивных ПАВ, адсорбционно-сольватный фактор устойчивости раствора. Кроме того, имеет место химическое взаимодействие стабилизатора ЭДТА с поверхностными атомами Cd ядра коллоидной частицы.

Из неионогенных ПАВ для изучения агрегативной устойчивости применялись полиэтиленгликолевые (ПЭГ) моно- и диэфиры перфторкарбоновых и карбоновых кислот, в частности, перфторпентановой

Таблица. Размер коагулятов гидрофобного золя CdS в зависимости от природы использованного ПАВ

ПАВ	ионогенные			неионогенные					амфолитные			
	I	II	III	IV					V	VI	VII	VIII
				m = 4, n = 9	m = 6, n = 23	k = 17, n = 23	k = 17, n = 102	k = 17, n = 136				
Размер коагулятов CdS, мкм	24	15	—	23	25	28	15	9	57	60	35	31

и перфторгептановой кислот, а также стеариновой кислоты (рис., табл.). Эти соединения растворяются в воде, не ионизируясь, а растворимость в воде обуславливается наличием в них гидрофильных групп. Как правило, они образуют гидраты в водном растворе вследствие возникновения водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода полиэтиленгликолевой части молекулы ПАВ. В табл. приведены результаты исследования процесса коагуляции гидрофобного золя сульфида кадмия в присутствии перечисленных неионогенных ПАВ. Во всех случаях в присутствии ПАВ наблюдалось уменьшение размера коагулятов CdS по сравнению с исходным золем. Как видно из табл., размер коагулятов практически не зависит от длины перфторуглеродного радикала (или числа атомов углерода в гидрофобном радикале эфира), но зависит от степени оксиэтилирования. Уменьшение размера коагулятов происходит при увеличении длины цепи оксиэтиленовых звеньев. Обнаруженное в наших экспериментах влияние различных сложных эфиров на основе перфторкарбоновых и карбоновых кислот и ПЭГ можно объяснить, по-видимому, исходя из существующих представлений о мономолекулярной адсорбции неионогенных ПАВ на поверхности коллоидно-дисперсной фазы. Такая адсорбция сопровождается определенной ориентацией молекул ПАВ, при которой перфторуглеродные или углеводородные радикалы обращены к гидрофобной поверхности CdS, а оксиэтиленовые цепи погружаются в воду. Таким образом, возникает структурно-механический фактор устойчивости, частично предотвращающий коагуляцию частиц и возникновение между ними непосредственного контакта.

Для изучения агрегативной стабильности золя CdS в присутствии амфолитных ПАВ были выбраны представители алифатических и гетероциклических α -аминокислот, а именно, моноаминодикарбоновые кислоты – аспаргиновая **V** (Asp) и глутаминовая **VI** (Glu), диаминомонокрбонная кислота – лизин **VII** (Lys), и иминокислота, входящая также в группу гетероциклических аминокислот, – пролин **VIII** (Pro).

Известно, что амфолитные ПАВ – это соединения, которые в водных растворах ионизируются и ведут себя в зависимости от условий (главным образом от pH среды), т. е. в кислом растворе проявляют свойства катионо-активных, а в щелочном растворе – анионоактивных поверхностно-активных веществ, поэтому величина pH при проведении эксперимента варьировалась в широких пределах: от 4 до 9. В табл. приведен средний размер коагулятов, измеренный в течение первых 10 минут жизни золя. Введение в реакционную смесь лизина и пролина, которые имеют константы основности¹⁰ $K_b=8.9 \cdot 10^{-6}$ и $8.95 \cdot 10^{-13}$, соответственно, и в водных растворах ведут себя как слабые основания, не

меняет размер коагулятов по сравнению с исходным золем. Аспаргиновая и глутаминовая кислоты (константы кислотности¹⁰ $K_a^I=1.26 \cdot 10^{-4}$ и $K_a^{II}=1 \cdot 10^{-10}$; $3.09 \cdot 10^{-5}$ и $1.12 \cdot 10^{-10}$, соответственно) в изученном интервале pH преимущественно существуют в форме анионов Asp^- и Glu^- . В присутствии этих ионов степень агломерации частиц золя CdS повышается на 50 %, т.е. наблюдается явление сенсibilизации. Сенсibilизацию можно объяснить нейтрализацией положительного заряда ядра коллоидной мицеллы золя CdS противоположно заряженными макроионами аминокислот, что приводит к увеличению размера агломератов и снижению устойчивости золя. Сенсibilизирующее действие анионов Asp^- и Glu^- подтверждается также увеличением размера монокристаллических частиц CdS в агломератах более, чем в 50 раз, и изменением кристаллической структуры CdS.

Присутствие ионогенных и неионогенных ПАВ, перечисленных в табл., влияет на размер коагулятов золя, но не меняет размер формирующих их монокристаллических частиц и кристаллическую структуру CdS по отношению к исходному золю. Введение в реакционную смесь анионов Asp^- и Glu^- приводит к размерному фазовому переходу CdS из неупорядоченной плотноупакованной структуры с пространственной группой $P6$, характерной для наночастиц⁹ CdS, в кубическую структуру типа сфалерита (пространственная группа $F\bar{4}3m$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты № 09-П-23-2001 и № М-2-К).

Библиографический список

- 1 Ремпель А.А. // *Успехи химии*. **2007**. Т. 76. № 5. С. 474.
- 2 Ziegler J., Shu Xu S., Kucur E., Frank Meister F., Batentschuk M., Gindele F., Nann T. // *Adv. Mater.* **2008**. V. 20. No. 21. P. 4068.
- 3 Bruchez M.J., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P. // *Science*. **1998**. V. 281. No. 5385. P. 2013.
- 4 Sarkar R., Shaw A.K., Narayanan S.S., Rothe C., Hintschich S., Monkman A., Pal S.K. // *Opt. Mater.* **2007**. V. 29. No. 11. P. 1310.
- 5 Parak W.J., Gerion D., Pellegrino T., Zanchet D., Micheel C., Williams S.C., Boudreau R., Le Gros M.A., Larabell C.A., Alivisatos A.P. // *Nanotechnology*. **2003**. V. 14. No. 7. P. R15.
- 6 Dubertret B., Calame M., Libchaber A.J. // *Nat. Biotechnol.* **2001**. V. 19. No. 4. P. 365.
- 7 Spanhel L., Haase M., Weller H., Henglein A. // *J. Am. Chem. Soc.* **1987**. V. 109. No. 19. P. 5649.
- 8 Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Ремпель А.А. // *Ж. общей химии*. **2010**. Т. 80. Вып. 3. С. 365.
- 9 Ворох А.С., Ремпель А.А. // *Письма в ЖЭТФ*. **2010**. Т. 91. № 2. С. 106.
- 10 Справочник химика. Т. 3. / Под ред. Б.П.Никольского. М.-Л.: Химия, 1965. 1008 с.